

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-108337

⑤ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和60年(1985)6月13日

C 03 B 37/018
8/04
G 02 B 6/00

6602-4G

7344-4G

7370-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑬ 発明の名称 カルコゲナイドガラスファイバ・プリフォームの製造方法

⑰ 特 願 昭58-212145

⑱ 出 願 昭58(1983)11月11日

⑲ 発 明 者 佐 藤 千 秋 東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目43番2号 オリンパス光学工業株式会社内

⑲ 発 明 者 熊 沢 俊 明 東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目43番2号 オリンパス光学工業株式会社内

⑳ 出 願 人 オリンパス光学工業株式会社 東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目43番2号

㉑ 代 理 人 弁理士 伊 藤 進

明 細 書

1. 発明の名称

カルコゲナイドガラスファイバ・プリフォームの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) MCV D法によるガラスファイバの製造工程において、酸素含有量を極力少くした高純度不活性ガスのキャリアガスとともに酸素を含まずカルコゲン元素を含有する有機金属化合物を円筒状のガラス管で形成した反応管内に送り込み、有機金属化合物の熱分解反応により前記反応管内に設けたガラス棒又はガラス管外周壁面にカルコゲナイドガラス膜を前記反応管外部に設けられた加熱源のスキャン回数に応じて堆積させて形成し、次にこの反応管内部を中実化して製造されることを特徴とするカルコゲナイドガラスファイバ・プリフォームの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

[発明の技術分野]

本発明は、効率良く製造可能とするカルコゲナ

イドガラスファイバ・プリフォームの製造方法に関するものである。

[発明の技術的背景とその問題点]

近年、石英ガラス系ファイバの光伝送損失はすでに極限状態に近いと言われており、さらに低損失化を実現するためには赤外領域での吸収損失およびレーリー散乱損失を減少させることが必要である。

またレーザメスなどのエネルギー伝送用としては可撓性のある低損失赤外用光ファイバが必要である。これらの条件を満足するためには、超長波長帯で低損失の特性を有する材料が望ましく、KRS-5、TlBr、KCl、KBrなどの結晶材料、BaF₂-GdF₃-ZrF₄、PbF₂-AlF₃、PbF₂-ZrF₄などのフッ化物ガラス材料、さらにGe-Seなどのカルコゲナイドガラス材料などの研究及び検討が進められている。

これらの中で、イオウS、セレンSe、テルルTeのうち少くとも一つを構成元素とするカルコ

ゲナイドガラスは酸化物ガラスにおける陰性元素である酸素Oと周期率表が同族で原子番号の大きいカルコゲン元素すなわちイオウ、セレン、テルルで置換した硫化物、セレン化物、テルル化物のガラスを総称して言うが、耐水性、耐酸性にすぐれ、結晶材料特有の劈開性がないので、加工性が良く、曲げないどころにも強く、さらにフッ化物ガラスよりも長波長(20μm付近)まで透過性にすぐれており、カルコゲナイドガラスの主要伝送損失要因である酸素および金属不純物を減少することができれば超長波長帯の光ファイバ材料として有望である。

従来、カルコゲナイドガラスファイバの製造方法として高純度のカルコゲナイドガラスの構成元素(例えばAs, Se等)石英ガラス管内に真空封入後、ロッキングファース(揺動炉)で高温で長時間攪拌しながら溶融し、しかるのち室温まで冷却し、クラッドで被覆されてないプリフォーム(ファイバ化した場合のコア部分に相当する)を成形してから紡糸し、さらにテフロンチューブ

などの被覆を施してクラッド部を製作する方法があった。

ところがこの方法は、製造工程が多いために酸素および金属不純物により汚染される度合が多く、低損失化がむずかしかった。またファイバのクラッド部を被覆法で作るために、コアとクラッドの境界面が滑らかでなく、かつ境界面に異物の混入が生じやすく、コアとクラッドの境界での散乱および吸収損失の低減化がむずかしかった。

又、揺動炉で長時間(20時間以上)混合加熱する必要があるため、産業化に適するものでなかった。さらにファイバ化までの製造工程が多く非効率な生産方法であった。

このため、特開昭57-92529号公報に開示されている従来例は、石英ガラス系ファイバの製造に用いられるMCVD法(内付けCVD法とも呼ばれる)を利用すると共に、その際酸素含有量を極力少くした高純度不活性ガスをキャリアガスとして用いることによって、該キャリアガスにて有機金属化合物をスキャンしながら加熱される

ガラス管内に運び込み、有機金属化合物の熱分解反応にて前記ガラス管内壁にカルコゲナイドガラス膜を、加熱源のスキャン回数に応じて堆積させるように形成している。

この従来例によれば、酸素の混入の割合の少く、光伝送損失の少ないカルコゲナイドファイバを製造できるが、成長管(反応管)としての上記ガラス管を加熱源で加熱してカルコゲナイドガラス膜を形成する場合の温度分布が、管内壁側が高く、中心部側が低くなるため、管壁に堆積するように形成されたガラス膜が、加熱源でその上に堆積形成するためにスキャンした際、形成されたものを蒸発させてしまい製造効率が低くなる不都合があった。この不都合は、原料ガスの分解温度と、カルコゲナイドガラス膜の蒸発温度とが近接している場合に特に問題となるものであった。又、上記不都合を防止するために、成長条件としての温度設定等の設定が難しくなるという問題があった。さらに、温度によって膜の組成の変化が生じることもあった。

[発明の目的]

本発明は上述した点にかんがみてなされたもので、堆積されたカルコゲナイドガラス膜を蒸発させることなく、走査回数に応じて堆積量を増加できるようにしたカルコゲナイドガラスファイバ・プリフォームの製造方法を提供することを目的とする。

[発明の概要]

本発明は、反応管内の同心状中央にガラス棒又はガラス管を挿通して反応物の付着堆積領域を形成して、周囲の原料ガスを分解反応させる領域と分離化することによって、堆積したガラス膜を蒸発させることなく、加熱の走査回数に応じて堆積速度を増大できるようにしてある。

[発明の実施例]

以下、図面を参照して本発明を具体的に説明する。第1図ないし第3図は本発明に係り、第1図は本発明に用いる製造装置の構成を示し、第2図は第1図の反応管を拡大して示し、第3図は第1図の製造装置によって製造されたカルコゲナイド

ガラスファイバ・プリフォームの断面形状を示す。

第1図に示すように、本発明の製造方法に係る第1実施例の製造装置において、アルゴンガスを収容したアルゴンガスタンク1は純化装置2に接続され、この純化装置2からバルブ3, 4を経て流量計5, 6にそれぞれ通じるようになっている。上記流量計5は恒温槽7内に一定の温度(0℃または室温付近の温度)で保持したバブリング容器8に、接続管にて通じるようになっており、この接続管はバブリング容器8内に収容した有機金属化合物中にまで延在させてある。このバブリング容器8内には酸素を含まずカルコゲン元素を含む有機金属化合物 $\text{Ge}(\text{SC}_2\text{H}_5)_4$ が収容されている。このバブリング容器8からの接続管はバルブ9を経て流量計6からのバルブ10を設けた接続管と合流し、ガラス旋盤11の回転接続機構12を介して支持台13, 13に回転可能に支承した反応管(成長管)14に接続されている。この反応管14は円筒状ガラス管で形成され、その他端は、回転接続機構15を介して排気処理装置

16に接続されている。本実施例に係る装置では反応管14は、クラッドとなる比較的低屈折率のガラスであり、ガラス旋盤11に設けた駆動機構により一定速度(30~100rpm)で回転駆動し得るようにしてある。

上記反応管14は、加熱源としてのバーナ17で該反応管14の軸線方向に一定の走査速度で移動しながら反応管14を加熱することができるようになっている。また反応管14は、該反応管14に至る接続管の途中に硫化水素を収容した硫化水素タンク18とバルブ19、流量計20、バルブ21を介して通じることができるようになっている。

ところで、上記反応管14内には、第2図に拡大して示すように該反応管14と同心となるガラス棒23が挿通され、該ガラス棒23の両端は、例えば回転接続機構12, 15で支持され、外周の反応管14と共に回転されるようになっている。

上記反応管14内に設けられたガラス棒23は、バーナ17で加熱して原料ガスを熱分解して反応

させて形成した反応物を該ガラス棒23外周に膜状に堆積させるためのものであり、バーナ17でスキャンしながら加熱した際の反応管14内部の温度分布が最も低くなる中心に沿ってガラス棒23を設けて、該ガラス棒23外周を反応物堆積領域としたことが本発明の特徴となっている。

上記バーナ17でスキャンしながら加熱した場合における反応管14内部の温度は、中心部に於いて堆積される反応物が殆んど蒸発しない温度になるように、バーナ17の温度及びスキャン速度を設定されている。

このように構成された製造装置を用いた本発明のカルコゲナイドガラスファイバ・プリフォームの製造方法を以下に説明する。

バブリング容器8内に収容した有機金属化合物としての $\text{Ge}(\text{SC}_2\text{H}_5)_4$ は所定温度に保持される。アルゴンガスタンク1内に収容したアルゴンガスは純化装置2を経て酸素含有量の少い精製アルゴンガスとなり、バルブ3, 9を開くと、この精製アルゴンガスはバブリング容器8内に流

入し、キャリアガスで $\text{Ge}(\text{SC}_2\text{H}_5)_4$ をバブリングし、このアルゴンガスとともに反応管14に移送される。この反応管14内に安定な Ge-S 系カルコゲナイドガラス膜を得るため、反応条件によってはバルブ19, 21を開き、 H_2S を同時に反応管14内に移送してもよい。反応管14の材料としてファイバ状態でのコアとクラッドの間のひずみを最小にするため、化学気相成長するカルコゲナイドガラス膜の熱膨脹率、軟化点にほぼ等しいガラス管を用いることが望ましい。反応管14は一例として外径10~20mm、肉厚1mm位のものを用いる。反応管14はガラス旋盤11により一定速度(例えば30~100rpm)で回転され、且つ一定の走査速度で反応管14の軸方向に排気側に向けて移動するバーナ17で幅狭く加熱される。この加熱によって、反応管14内の $\text{Ge}(\text{SC}_2\text{H}_5)_4$ が熱分解し、温度の低い中心軸に沿って挿通されたガラス棒23外周に堆積される。尚、加熱源としては、上記バーナ17に限られるものでなく、幅狭く加熱できるもの

であれば良く、高周波加熱等の局部加熱用電気炉を用いても良い。又、加熱温度は、 $\text{Ge}(\text{SC}_2\text{H}_5)_4$ の分解温度 400°C よりも幾分高い方が望ましく、この温度においては、ガラス棒23外周から堆積形成されたカルコゲナイドガラス膜は殆んど蒸発しないように維持される。

ところで、バーナ17の温度は均一なガラス膜を得るため、ガラス膜が一方向のみに成長するように反応ガスの流動方向(第1図において符号Aで示す)にバーナ17が移動する時のみガラス膜の成長反応温度に保ち、逆方向に移動する時には成長反応温度より低い温度に保つことが望ましい。

上述のような有機金属化合物の化学気相成長反応法の場合、成長速度は加熱温度よりもむしろ反応ガス量に大きく依存するもので、 $\text{Ge}-\text{S}$ 系ガラス膜厚は恒温槽温度(バブラー温度)での $\text{Ge}(\text{SC}_2\text{H}_5)_4$ の蒸気圧、キャリアガスArの流量、バーナ17のスキャン回数によって制御される。1回当りのスキャンによる成長層(成長速度)を厚くしすぎると、 $\text{Ge}-\text{S}$ 系ガラス膜内に

光伝送の損失源となる気泡が取り込まれるので1回のスキャンにより成長する $\text{Ge}(\text{SC}_2\text{H}_5)_4$ 量は気泡の発生しない範囲内に押えることが必要である。このため大きなコア径を得るためにはバーナ17のスキャン回数を増すことが必要である。反応管14内のガラス棒23外周に所望の $\text{Ge}-\text{S}$ 系カルコゲナイドガラス膜(ガラス層)24が成長した後は、バルブ3, 9およびバルブ19, 21を閉じバルブ4, 10を開き反応管14内を酸素含有量の少い精製アルゴンガスで置換した後バルブ4, 10を閉じ、次にバーナ17の温度を化学気相成長反応温度よりも高くし、反応管14の表面張力を用いて反応管14を中実化することによって、第3図に示す断面構造の $\text{Ge}-\text{S}$ 系カルコゲナイドガラスファイバ・プリフォーム(該ファイバ用プリフォーム)25を製造できる(符号24の部分はガラス状となる。)

つまりガラス棒23の外周に堆積するように形成されたカルコゲナイドガラス層24の外周はさらに反応管14内壁面と一体化された3重構造の

$\text{Ge}-\text{S}$ 系カルコゲナイドガラスファイバ・プリフォーム25が製造できることになる。

上記中実化条件に応じて中実の際のイオウSの蒸発を抑制するためのバルブ5, 9または20, 21を一時的に開き、反応管14内に少量の $\text{Ge}(\text{SC}_2\text{H}_5)_4$ または H_2S を流してもよい。この中実化して形成したプリフォーム25からカルコゲナイドガラスファイバにするには、さらに図示していない紡糸機にセットして中実化温度よりも幾分高めの温度で紡糸することにより所望の $\text{Ge}-\text{S}$ 系カルコゲナイドガラスファイバを得ることができる。

このように構成した製造装置によって製造されるカルコゲナイドガラスファイバ・プリフォームの製造方法は、石英ガラス管に真空封入して溶融後ファイバ化する方法とは異なり、光の通るコア部分が製造工程中、外気に触れず、さらに酸素を含有しないカルコゲン元素を含む有機金属化合物を反応ガスとして用いるため、反応ガス内の酸素を極力減らすことが容易で、OHのない低損失な

カルコゲナイドガラスファイバを容易に製造可能にする。

又、バーナ17等の加熱源にてスキャンさせながら原料ガスを熱分解して形成した反応物を、温度の低い反応管14の中央部に設けたガラス棒23外周に堆積させるようにして反応管14内における部分をガラス棒23外周の反応物堆積用(成長用)領域と、該ガラス棒23外周の径方向外側の原料ガス反応化領域とに分離するようにしてあるので、バーナ17をスキャンした際にも、堆積した反応物としてのカルコゲナイドガラス膜を殆んど蒸発させることなく堆積(成長)させることができ、スキャン回数に応じてカルコゲナイドガラス層を成長させることができ、従来例に比べて効率良くカルコゲナイドガラスファイバ・プリフォーム及びそれを用いたガラスファイバを製造できる。

さらに、有機金属化合物をバブリングして用いるために、有機金属化合物内に含まれる金属不純物などは蒸気圧の差によって反応管内に導入され

ないので、金属不純物による伝送損失も容易に低減化できる等種々利点を有し光伝送損失の極めて少ないカルコゲナイドガラスファイバを製造することができる。

第4図は本発明に係る製造装置の第2実施例の一部を示す。

この実施例においては、上記第1実施例における反応管14内に挿通されたガラス棒23の代りに、中空のガラス管31が挿通されている。このガラス管31は、その両端がそれぞれ回転接続機構12、15を経て接続管内を挿通され、途中で外部に延設され、空気等の気体（場合によっては液体でも良い）を一方から中空部を通して他方に排出してガラス管31の外壁の温度を低く保持あるいは設定できるようになっている。

この他は、上記第1実施例と同様の構成になっている。

上記第2実施例の製造装置によって上記第1実施例と殆んど同様にしてカルコゲナイドガラスファイバ・プリフォームを製造できる。又、その作

用効果も略同様のものとなる他に、加熱源がより高い温度に設定されてもスキャンして加熱した際ガラス管31外周のカルコゲナイドガラス層24の部分を蒸発しないようにできるので、温度設定等の成長条件の設定が容易になる。尚、中実化する場合にはガラス管31内側に熱風を通せば中実化し易くできる。

尚、本発明に製造方法によって製造されたGe-S系カルコゲナイドガラスファイバ・プリフォーム25を紡糸してファイバを製造した場合、3重構造になり、通常はカルコゲナイドガラス部分をコア部とし、外周をクラッド部として光伝送に用いることができるが、ガラス棒23又は（中実化される）ガラス管31による中央部を低屈折率のガラス材料を用いてこの部分を光伝送部分として用い、外周側の屈折率の大きいカルコゲナイドガラス境界で全反射させて、光伝送することもできる。

尚、本発明は上述した実施例に限定されることなく特許請求の範囲内で種々の変更を加えること

のできるものである。一例として図示の実施例ではGe-S系カルコゲナイドガラスファイバについて述べたがこれに限定されることなく酸素を含まずカルコゲン元素を含む有機金属化合物（例えばGe(SC₂H₅)₄、Ge(SeC₂H₅)₄、Ge(TeC₂H₅)₄等）およびカルコゲン元素の水素化物（例えばH₂Se、H₂Te、H₂S等）のうち酸素のない反応雰囲気中で有機金属化合物の化学気相成長反応法が可能なものならすべて本発明のカルコゲナイドガラスファイバに適用可能である。また上述の実施例ではコア部分のみの化学気相反応についてのべたが、石英系ガラスファイバのMCVD法と同様にコア部分の化学気相成長を行う前にコア部分よりも若干屈折率の低いカルコゲナイドガラスのクラッドを化学気相成長により形成することも可能である。さらに上述の実施例では屈折率を一定にしたコア部分の化学気相反応についてのべたが、石英系ガラスファイバのMCVD法の場合と同様にコア部分の化学気相成長の際に屈折率を変化させるドーパント

をドーブしてコア部分の屈折率分布を放物線形にすることも可能である。

〔発明の効果〕

以上述べたように本発明によれば、反応管の内側に、該反応管を加熱した場合における温度分布の低くなる中央部分にガラス棒ないしはガラス管を設けて、カルコゲナイドガラス膜の成長域を形成してあるので、加熱源のスキャン回数に応じて堆積を増加でき、効率的にカルコゲナイドガラスファイバ・プリフォームを製造できる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の製造方法に用いられる第1実施例の製造装置の構成を示す説明図、第2図は第1図の反応管の一部を拡大して示す断面図、第3図は本発明によって製造されたカルコゲナイドガラスファイバ・プリフォームを示す断面図、第4図は本発明に係る第2実施例の製造装置における反応管周辺部を一部切欠いて示す側面図である。

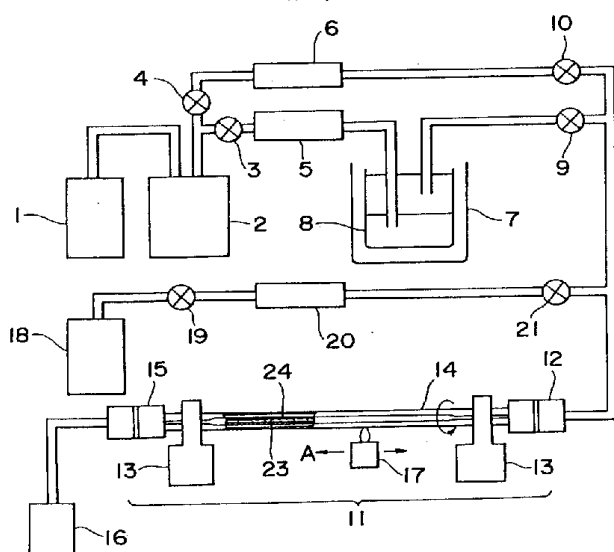
- | | |
|----------|----------|
| 1…アルゴンガス | 2…純化装置 |
| 3, 4…バルブ | 5, 6…流量計 |

- 7 … 恒温槽 8 … バブリング容器
 9, 10 … バルブ 11 … ガラス旋盤
 12, 15 … 回転接続機構
 13 … 支持台 14 … 反応管
 17 … バーナ 23 … ガラス棒
 24 … カルコゲナイドガラス膜 (層)
 25 … カルコゲナイドガラスファイバ・プリフ
 オーム
 31 … ガラス管

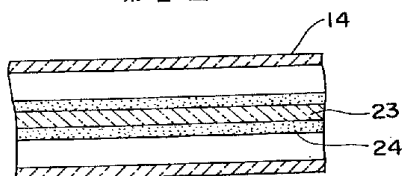
代理人 弁理士 伊 藤 進



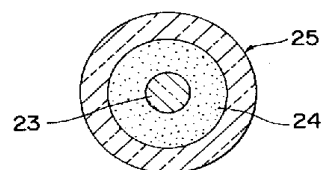
第 1 図



第 2 図



第 3 図



第 4 図

